






Ceramic insulation layer on metallic piece parts and method of manufacture.

Patent number: EP0609795
Publication date: 1994-08-10
Inventor: BAMBERG JOACHIM DR (DE); STEINHAUSER LUDWIG (DE); BAYER ERWIN DR (DE); ADAM PETER DR (DE)
Applicant: MOTOREN TURBINEN UNION (DE)
Classification:
- international: **C23C4/02; C23C4/18; F01D5/28; F02F3/12; F02F7/00; F16L59/00; F16L59/04; C23C4/02; C23C4/18; F01D5/28; F02F3/10; F02F7/00; F16L59/00; F16L59/04; (IPC1-7): F16L59/00; F01D5/28; F02F3/12**
- european: **C23C4/02; C23C4/18; F01D5/28F; F02F3/12; F02F7/00G1; F16L59/00; F16L59/04**
Application number: EP19940101349 19940129
Priority number(s): DE19934303135 19930204

Cited documents:

 US4159357
 EP0508731
 EP0132667
 DE2754460
 DE3530805
more >>

Report a data error here

Abstract of EP0609795

The invention relates to a ceramic insulation layer on metal piece parts which has a partially open structure, the inner open surfaces being coated with passivating ceramic layers or with metal precipitations to improve the insulation layer. The invention also relates to a method of manufacturing this insulation layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 609 795 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94101349.2**

51 Int. Cl.⁵: **F16L 59/00, F01D 5/28,
F02F 3/12**

22 Anmeldetag: **29.01.94**

30 Priorität: **04.02.93 DE 4303135**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.94 Patentblatt 94/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **MTU MOTOREN- UND
TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH**
Postfach 50 06 40
D-80976 München(DE)

72 Erfinder: **Bamberg, Joachim, Dr.**
Augustenfelderstrasse 18
D-8060 Dachau(DE)
Erfinder: **Steinhauser, Ludwig**
Lusstrasse 18
D-8031 Maisach(DE)
Erfinder: **Bayer, Erwin, Dr.**
Ostenstrasse 36
D-8060 Dachau(DE)
Erfinder: **Adam, Peter, Dr.**
Hackenängerstrasse 9
D-8060 Dachau(DE)

54 **Wärmedämmschicht aus Keramik auf Metallbauteilen und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht aus Keramik auf Metallbauteilen, die eine partiell offene Struktur hat, wobei die inneren offenen Oberflächen zur Veredelung der Wärmedämmschicht mit passivierenden Keramiksichten oder mit Metallabscheidungen belegt sind. Die Erfindung betrifft darüberhinaus ein Verfahren zur Herstellung dieser Wärmedämmschicht.

EP 0 609 795 A1

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht aus Keramik mit offenen inneren Oberflächen auf Metallbauteilen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Zum Schutz vor hohen Temperaturen und vor Heißgaskorrosion werden Metallbauteile mit keramischen Schichten belegt. Diese Schichten werden mittels Plasmaspritzen oder Bedampfen aufgebracht. Dabei entstehen herstellungsbedingt oder absichtlich Keramiken mit großen offenen inneren Oberflächen, z. B. offenen Korngrenzen. An diesen Oberflächen können durch thermische Belastung und heiße Gase chemische und physikalische Veränderungen auftreten, die zum Entstehen von weiteren Mikrorissen führen. Durch Rißfortschritt kann es schließlich zum völligen Versagen der Wärmedämmschichten kommen.

Ein weiterer Nachteil der keramischen Wärmedämmschichten mit offenen inneren Oberflächen ist, daß sie das Bauteil nicht wirksam vor Oxidation schützen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine gattungsgemäße Wärmedämmschicht anzugeben, bei der die Bildung weiterer Mikrorisse und der Rißfortschritt behindert ist und das Bauteil sowie metallische Haftsichten zwischen der Wärmedämmschicht und den Metallbauteilen vor Oxidation besser geschützt sind.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die offenen inneren Oberflächen zur Veredelung der Wärmedämmschicht mit passivierenden Keramikschichten oder mit Metallabscheidungen belegt sind.

Mit dieser Belegung wird vorteilhaft die Korrosionsbeständigkeit, die Oxidationsfestigkeit, die Thermoschockbeständigkeit und die Zugfestigkeit von dem Schichtverbund Metallbauteil-Wärmedämmschicht erhöht. Mit der erfindungsgemäßen Veredelung von Wärmedämmschichten werden im Bereich von Mikrorissen, Grenzflächen und Poren Korrosions-, Segregations- und Sinterprozesse weitgehend unterbunden und damit weitere Mikrorißbildungen beim Betrieb des Metallbauteils vermieden, sodaß insgesamt die Lebensdauer des Bauteils mit Wärmedämmschicht verbessert wird.

In einer bevorzugten Ausbildung der Erfindung besteht die eingebrachte Keramikschicht aus Cerroxid oder stabilisiertem Zirkoniumdioxid. Diese Substanzen werden als nanokristalline Schwebeteilchen einer Flüssigkeit zu den offenen inneren Oberflächen der Wärmedämmschicht transportiert und lagern sich als Keramikschicht auf den inneren Oberflächen und Grenzschichten beim Verflüchtigen der Flüssigkeit ab. Das Cerroxid wird dabei in Form einer Dispersion über Kapillarkräfte in die Mikrorisse, Grenzflächen und Poren eingebracht. Nach dem Austreiben der Trägerflüssigkeit sind die inneren Oberflächen der Wärmedämmschicht mit einer

passivierenden Cerroxidschicht belegt. Diese verhindert u. a. vorteilhaft, daß aggressive Heißgase die Wärmedämmschicht schädigen.

Metallabscheidungen in den Grenzflächen, offenen Poren und Mikrorissen umfassen vorzugsweise Ni, Co, Cr, Al, Pt oder Au oder Mischungen derselben. Durch diese Metallabscheidungen werden die Grenzflächen vorteilhaft passiviert und vor unerwünschten chemischen und physikalischen Beeinträchtigungen, insbesondere vor Oxidation geschützt.

Metalle werden vorzugsweise aus Lösungen von Metallen auf wässriger oder organischer Basis durch thermische Zersetzung oder Elektrolyse abgeschieden. Bevorzugte Lösungen sind Platinlösungen, aus denen vorteilhaft oxidationsbeständige Schichten abgeschieden werden. Die Metallabscheidung in den Grenzflächen hat darüber hinaus den Vorteil, daß die Vollständigkeit der Beschichtung der inneren Oberflächen der Wärmedämmschicht mittels Wirbelstrommessung zerstörungsfrei und schnell überprüft werden kann. Bei der elektrolytischen Abscheidung kann durch die Parameter Stromdichte und Dauer der Elektrolyse eine Metallisierung vorzugsweise nur im haftsichtnahen Bereich erreicht werden.

Eine bevorzugte Anwendung der Wärmedämmschicht ist ihr Einsatz als Schutzschicht für Triebwerkskomponenten im Heißgaskanal, vorzugsweise zur Beschichtung von Schaufeln und Mantelringsegmenten. Diese Verwendung hat den Vorteil, daß die Korrosionsbeständigkeit, die Oxidationsfestigkeit und die Thermoschockbeständigkeit der beschichteten Triebwerkskomponenten erhöht wird.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der Wärmedämmschicht besteht in dem Schutz von Motorenkomponenten wie Kolben oder Ventilen, die erhöhten thermozyklischen Belastungen ausgesetzt sind.

Ein Verfahren zur Herstellung der Wärmedämmschicht umfaßt folgende Verfahrensschritte, nach Aufbringung einer metallischen Haftsicht wird ein Zirkoniumdioxidbasiswerkstoff als Wärmedämmschicht auf ein Metallbauteil aufgespritzt. Anschließend wird die Wärmedämmschicht mit einer Flüssigkeit, die eine passivierende Keramik in nanokristallinen Partikeln zur Ablagerung oder Metalle zur Abscheidung aus vorzugsweise organometallischen Verbindungen enthält, getränkt. Abschließend wird das Bauteil mit Wärmedämmschicht wärmebehandelt.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß mit kostengünstigen Mitteln eine Veredelung der Wärmedämmschicht auch nachträglich möglich wird.

Zur Belegung der inneren Oberflächen mit Keramik wird vorzugsweise die Wärmedämmschicht mit einer Dispersion von nanokristallinem Cerroxid oder nanokristallinem, stabilisiertem Zirkoniumdiox-

xid getränkt. Erst die Nanokristallinität der in der Dispersion enthaltenen Keramikpartikel gewährleistet vorteilhaft ein vollständiges und gleichmäßiges Belegen der inneren Oberflächen der Wärmedämmschicht mit Keramik, nach Verflüchtigung der flüssigen Phase der Dispersion und Wärmebehandlung des Bauteils mit Wärmedämmschicht.

Zur Belegung mit Metallen wird vorzugsweise die Wärmedämmschicht mit einer Metallsalzlösung auf wässriger Basis oder mit metallorganischen Verbindungen getränkt. Insbesondere zur Abscheidung von Platin wurden vorteilhaft platinorganische Verbindungen für das Tränken eingesetzt.

Eine weitere bevorzugte Durchführung des Verfahrens besteht in der Abscheidung des Metalls zur Veredelung der Wärmedämmschicht mittels Elektrolyse durch kathodische Reduktion des Metalls.

Durch die Dauer der Elektrolyse wird vorzugsweise der Abscheidungsort in der Wärmedämmschicht gesteuert, so daß vorzugsweise im haftschnahen Bereich der Wärmedämmschicht eine Metallablagerung erreicht werden kann, was besondere Vorteile beim Einsatz von Platin bewirkt, da die oxidationsgefährdete Haftschnicht durch das Platin vor Oxidation geschützt wird.

Die Wirkung des Verfahrens ist um so größer, desto vollständiger und/oder schneller die inneren Grenzflächen belegt werden. Daher kommen bevorzugt Substanzen mit geringer Oberflächenspannung infrage, z. B. mikrokristalline Dispersionen oder Lösungen.

Die folgenden Beispiele sind bevorzugte Ausbildungen der Erfindung.

Beispiel 1:

Zunächst wird nach Aufbringung einer metallischen Haftschnicht aus MCrAlY eine 0,4 mm dicke yttriumoxidstabilisierte Zirkoniumdioxidschnicht auf ein Bauteil aus einer Nickelbasislegierung mittels Plasmaspritzen aufgespritzt. Anschließend wird die Wärmedämmschnicht mit einer Dispersion aus einem organischen Lösungsmittel und nanokristallinem Ceroxidpulver 20 Stunden lang getränkt. Die mittlere Korngröße des Pulvers liegt bei 200 Nanometern. In einem Liter Flüssigkeit wurden zur Herstellung der Dispersion 200 g Ceroxidpulver dispergiert. Danach wird das Bauteil mit getränkter Wärmedämmschnicht für 10 Minuten auf 500 °C erhitzt. Dabei verflüchtigt sich das Lösungsmittel und das Ceroxid bedeckt die inneren Oberflächen der Wärmedämmschnicht. Die auf diese Weise veredelten Wärmedämmschnichten zeigen eine 10-fach höhere Thermolastwechselbeständigkeit im Vergleich zu den unbehandelten Wärmedämmschnichten.

Beispiel 2:

Zunächst wird nach Aufbringung einer metallischen Haftschnicht aus MCrAlY eine 0,4 mm dicke yttriumstabilisierte Zirkoniumdioxidschnicht auf ein Bauteil aus einer Nickelbasislegierung mittels Plasmaspritzen aufgespritzt. Anschließend wird die Wärmedämmschnicht mit einer Platinlösung auf wässriger Basis aus Platindiamindinitrit (10 g/l) getränkt (20 Stunden). Nach dem Trocknen an Luft wurde das Bauteil auf 500 °C erwärmt, wobei sich der Komplex zersetzt und die offenen Poren und Mikrorisse mit Platin belegt werden. Das auf diese Weise behandelte Bauteil wurde Thermolastwechselversuchen ausgesetzt. Es wurde festgestellt, daß die platinieren Wärmedämmschnichten eine wesentlich höhere Thermolastwechselbeständigkeit besitzen als nicht platinieren Wärmedämmschnichten (über Faktor 20). Ferner konnte festgestellt werden, daß sich der Temperatur-Leitwert meßbar nicht vermindert hat. Die Vollständigkeit der Infiltration der Wärmedämmschnicht mit Platin wurde mittels Metallographie überprüft. Auch mit Platinlösungen auf organischer Basis konnte ein positives Ergebnis erzielt werden.

Beispiel 3:

Auch hier wird nach der Aufbringung einer metallischen Haftschnicht aus MCrAlY eine 0,4 mm dicke yttriumstabilisierte Zirkondioxidschnicht auf ein Bauteil aus einer Nickelbasislegierung mittels Plasmaspritzen aufgetragen. Anschließend wird das beschichtete Bauteil in eine 1,5 molare Kupfersulfatlösung getaucht und für eine Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm und einer Dauer von 20 Minuten als Kathode geschaltet.

Auf diese Weise wird erreicht, daß eine Belegung der Poren und Mikrorisse im gesamten Bereich der Wärmedämmschnicht stattfindet. Bei entsprechend kürzeren Elektrolysezeiten scheidet sich das Metall nur im haftschnahen Bereich ab.

Durch die Verwendung entsprechender Elektrolyte lassen sich auch andere Metalle wie z. B. Ni, Co, Cr, Al, Au oder Platin kathodisch abscheiden (Platin z. B. Platin-P-Salz). Dadurch kann vorteilhaft erreicht werden, daß die Haftschnicht gegen Oxidation geschützt wird, ohne daß die Materialkennwerte der Wärmedämmschnicht wesentlich verändert werden.

Beispiel 4:

Zunächst wird nach Aufbringung einer metallischen Haftschnicht aus MCrAlY eine 0,2 mm dicke yttriumstabilisierte Zirkonium dioxidschnicht auf ein Bauteil aus einer Nickelbasislegierung mittels PVD-Technik aufgebracht. Anschließend wird die Wär-

medämmschicht mit einer Platinlösung auf wässriger Basis aus Hexachloroplatin-(IV)-Säure infiltriert (8 Stunden). Nach dem Trocknen an der Luft wird das Bauteil auf 500 °C erwärmt, wobei sich die Hexachloroplatin-(IV)-Säure zersetzt und die Oberflächen der Kristallite der Wärmedämmschicht mit Platin belegen. Auf diese Weise vergütete PV-Wärmedämmschichten zeigten eine deutlich höhere Thermolastwechselbeständigkeit (über 300 %).

Patentansprüche

1. Wärmedämmschicht aus Keramik mit offenen inneren Oberflächen auf Metallbauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Oberflächen zur Veredelung der Wärmedämmschicht mit passivierenden Keramiksichten und/oder mit Metallabscheidungen belegt sind.
2. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die passivierenden Keramiksichten aus Ceroxid oder stabilisiertem Zirkoniumdioxid bestehen.
3. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallabscheidungen Ni, Co, Cr, Al, Pt oder Au oder Mischungen derselben umfassen.
4. Anwendung der Wärmedämmschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Schutzschicht für Triebwerkskomponenten oder Gasturbinenteile im Heißgaskanal, vorzugsweise zur Beschichtung von Schaufeln, Mantelringsegmenten, Brennkammern und Gehäusen.
5. Anwendung der Wärmedämmschicht nach einem der Ansprüche 1 - 3 als Schutzschicht auf Motorenkomponenten, z. B. Kolben oder Ventilen.
6. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach Aufbringung einer metallischen Haftschrift ein Zirkoniumoxidbasiswerkstoff als Wärmedämmschicht auf ein Metallbauteil aufgespritzt wird, anschließend die Wärmedämmschicht mit einer Flüssigkeit, die eine passivierende Keramik in nanokristallinen Partikeln zur Ablagerung oder Metalle zur Abscheidung vorzugsweise aus metallorganischen Verbindungen enthält, getränkt wird und abschließend Wärmedämmschicht und Bauteil wärmebehandelt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmedämmschicht mit einer Dispersion von nanokristallinem Ceroxid

oder nanokristallinem stabilisiertem Zirkoniumdioxid getränkt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmedämmschicht mit einer Platinlösung auf wässriger oder organischer Basis getränkt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle zur Veredelung der Wärmedämmschicht in einer Elektrolyse durch kathodische Reduktion abgeschieden werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Platin verwendet wird und durch die Dauer der Elektrolyse eine Abscheidung nur im haftschriftnahen Bereich erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1349

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-4 159 357 (GRUNKE) * Zusammenfassung *	1	F16L59/00 F01D5/28 F02F3/12
A	* Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 33; Ansprüche 1,6 *	3,4,6	
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 25 (M-450) (2082) 31. Januar 1986 & JP-A-60 182 341 (ISUZU JIDOSHA) 17. September 1985 * Zusammenfassung *	1	
A	---	5	
A	EP-A-0 508 731 (THE TOKYO ELECTRIC POWER ET AL) * Ansprüche 1,2 *	1,2,4	
A	---		
A	EP-A-0 132 667 (MTU) * Ansprüche 1,7,10 *	1,2,4,6	
A	---		
A	AEROSPACE AMERICA, Bd.25, Nr.5, 1. Mai 1987, NEW YORK Seiten 27 - 31 STEARNS 'Thermal-Barrier Coatings' * Seite 30, rechte Spalte, Zeile 17 - Zeile 19 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) F01D F02F
A	---		
A	DE-A-27 54 460 (GENERAL ELECTRIC) * Ansprüche 1,6,7 *	1,4	
A	---		
A	DE-A-35 30 805 (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) * Ansprüche 1,7,8 *	1,3,5	
A	---		
A	FR-A-2 559 212 (KOLBENSCHMIDT) * Ansprüche 1,2 *	1,2	

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	6. Mai 1994	Schlabbach, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1349

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-4 880 614 (STRANGMAN ET AL) * Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 47 * ---	1	
A	GB-A-2 062 530 (MOTOREN-UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN) * Seite 1, Zeile 89 - Zeile 97 * ---	1	
A	GB-A-2 080 147 (GENERAL ELECTRIC) * das ganze Dokument * ---	1	
A	US-A-4 405 660 (ULION ET AL) * das ganze Dokument * ---	1	
A	US-A-4 576 874 (SPENGLER ET AL) * das ganze Dokument * ---	1	
A	TECHNIK HEUTE, Nr.2, 1987, KONSTANZ Seiten 39 - 45 BORMANN 'Neue Industriekeramik - kommt der wärmedichte Motor?' * das ganze Dokument * -----	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 6. Mai 1994	Prüfer Schlabbach, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			